

水体环境中天然有机质腐殖酸研究进展

王亚军¹, 马军²

1. 兰州理工大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090

摘要: 腐殖酸作为一种资源广泛存在于自然界中,它是影响环境生态平衡的重要因素,也是潜在的、可大力开发和综合利用的有机资源。腐殖酸类物质具有多种活性官能团,具有酸性、亲水性、界面活性、阳离子交换能力、络合作用及吸附分散能力。腐殖酸概念、理论出现了重大突破,已从传统腐殖酸重点或仅研究腐殖酸自身发生中的物质流动、能量转化规律,同时着眼研究腐殖酸与土壤、水体和生物多界面的环境过程和机理。文章主要以水环境为例,天然有机质研究历史、化学结构,对环境污染效应和去除技术等几个方面的研究进展进行了简要的总结;对现代腐殖酸的研究趋势进行了展望。

关键词: 天然有机质; 腐殖酸; 环境过程; 应用前景

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2012) 06-1155-11

水源水质复合污染的多介质联合作用机制及污染物的生物地球化学循环过程已经成为亟待解决的科学问题,其中天然有机质在其中起到很关键的作用。天然有机质腐殖酸对环境中碳的循环,金属离子和有机化合物的迁移转化,及水处理中消毒副产物的形成等都有重要影响。腐殖类物质广泛存在于土壤、底泥、湖泊、河流以及海洋中,它是指那些动、植物残体经微生物和化学过程分解后形成的一种褐色或黑色的复合物^[1-2]。土壤和水体中的有机质主要为腐殖物质,可占这两种生态体系中总有机质的50%~80%^[3-5]。

天然有机质腐殖酸还是环境污染物的重要络合剂或吸附剂,对各种污染物的环境行为、毒性和生物有效性有重要的影响;在土壤和沉积物中,有机质是疏水性有机污染物的主要宿体^[6],在水环境中,有机结合态是许多有毒金属离子的主要赋存形式^[7]。作为各种环境控制与治理技术(如厌氧/耗氧等工艺、生态修复等)的选择、效率和工程评价等的重要影响因素。同时有机质一直是饮用水处理过程的去除对象,其特征直接关系到饮用水处理工艺的设计、效率和消毒副产物的形成等。所以,天然有机质不仅是生物地球化学和环境科学领域的研究热点,而且是环境污染控制与治理技术实践研究中的理论基础,是目前生态学、环境质量标准、毒理学、环境立法和政策管理研究共同关注的科学问题。

由于天然有机质的重要性及其化学组成、结构和来源的复杂性,一直是国际生物地球化学领域的热点和难点之一,国际上较多的研究主要集中在土壤方面及其与全球变化有关的工作,相对而言,陆地地表环境方面的工作开展得较少,主要集中在其

本身的生物地球化学循环及区域环境变化和污染物有关的工作。我国在该领域较早地开展了研究,近年来取得了一些重要进展^[8-9];但相对而言,这方面的研究较为薄弱,本文主要结合自己的研究成果,从以下几个方面介绍最新进展、研究方向、存在的问题。

1 天然有机质腐殖酸的研究历史

腐殖物质环境行为与其结构组成有密切关系,腐殖质与矿物组分一起构成土壤和水体颗粒物的主体,因此腐殖物质不是一种简单化合物,其组成复杂,没有统一的结构。

进行腐殖质粗分时常方法之一就是调节溶液pH值。其中在任何pH范围内均可溶解的部分定义为富里酸(或黄腐酸、Fulvic Acids, FA);当pH小于2时从溶液中沉淀出来的部分为腐殖酸(或胡敏酸、Humic Acids, HA);既不溶于碱又不溶于酸的部分为腐黑物(或腐殖素, humin)。广义而言,HA和FA均属于特殊的天然水体中溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM),Grasso等^[10]认为,二者约占水中DOM总含量的25%~50%,其余的成分主要是蛋白质、多糖和亲水性有机酸。Homann等认为^[11],DOM中分子量小于几千道尔顿的成分主要包括脂肪酸、芳香酸、氨基酸、单糖、低聚糖和低分子量的富里酸,而高分子量的DOM主要包括结构复杂的物质,如高分子量的富里酸和胡敏酸。

Ghabbour等^[12]报道了研究者们从十八世纪末就已经开始了对腐殖质的研究,1786年Achar^[13]用酸处理土壤并用碱萃取,萃出液酸化时得到深色的无定形沉淀。1804年Saussure^[14]将“腐殖质”(humus)一词首次用以描述土壤中的棕色有机物

基金项目: 甘肃省建设科技攻关项目(JK2010-67); 甘肃省自然科学基金项目(1010RJZA048)

作者简介: 王亚军(1979年生),男,讲师,博士研究生,从事天然有机质研究。E-mail: wjy79626@163.com

收稿日期: 2012-04-25

质。1840年Mulder^[15]对腐殖质的分组做出了卓越的贡献:(1) crenic and apocrenic acid;(2) ulmic acid and humic acid ; (3) ulmin and humin 。1889年Hoppe-Syler进行了对Mulder分组的修正,逐渐认识到腐殖质是复杂的有机混合物,其主要组分呈弱酸性特征,并称之为腐殖酸^[16]。

二十世纪初,Oden^[17-18]测定了腐殖质的化学性质和结构,并对腐殖质进行了重新定义和分类,分为:(1) 富里酸fulvic acid;(2) 腐殖酸humic acid;(3) 吉马多美朗酸hymatomelanin acid;(4) 腐质煤humus coal。1938年Waksman等^[19]引入了木质素-蛋白质理论(the ligno-protein theory),这个观点在腐殖酸的化学和形成方面作为主导理论至今。1993年Pallo^[20]提出了一种新的分组方法,该方法的主要特点不仅是将胡敏酸(HA)、富里酸(FA)分为不同的组分,而且将胡敏素(HM)也分为溶解性组分(SHM)和非溶解性组分(ISHM),这对于认识腐殖质的本性具有重要意义。

化学家、地球化学家、水文学家和环境学家也逐渐关注在生态圈无处不在的腐殖质,相比土壤学家,他们意识到腐殖质在环境问题中起到的作用,腐殖质影响到工业废料、核废料和其他污染物的迁移和固定。在工业,医学和药学,腐殖质被认为是有价值的化学品的潜在来源,他们也被认为可以作为表面活性剂和石油开采时的钻井液。对腐殖质的开发和研究从土壤科学延伸到河流、湖泊和海洋,这些结果发现了新的腐殖酸化合物和扩展了我们对腐殖质的概念,例如Stevenson^[21]定义了粪泥质,他是在富营养化湖泊沼泽中植物分解形成的。地球化学家以水生腐殖质(aquatic humic materials)名称来表述,以此区别在土壤中陆地腐殖质(terrestrial humic materials)的名称^[22]。

随着科学技术进步,研究者^[23-24]逐渐深入地研究腐殖质的具体结构和微观特征等进行了较详细的研究。

目前,关于腐殖酸形成方式主要有4种假说^[1]:(1)植物转化:由植物残体中不为微生物分解的组分转化而来;(2)生物化学:复杂有机物经微生物作用后部分矿化,再经氧化和缩合等作用形成单体腐殖酸,最终形成高分子腐殖酸;(3)细胞自溶:微生物自溶后的产物经过缩合和聚合后形成;(4)微生物合成:微生物在体内合成腐殖酸,死亡后将腐殖酸自溶析出。Schnitze等^[11]从不同角度对腐殖酸的形成作了猜测,但这4种假说中哪一种更接近真实情况目前还很难说清楚,也许腐殖酸的形成是这4种过程共同作用的结果。

2 天然有机质腐殖酸对环境污染物的影响

天然有机质是地表环境有毒污染物的重要化学络合剂和吸附剂,直接影响它们的毒性、迁移转化、生物地球化学循环及归宿^[25-27],因此,有机质与污染物相互作用是环境污染过程、修复治理及其与人体健康关系研究的关键科学问题。具体到水体中由于溶解有机质具有很强的反应活性和迁移活性^[28],直接影响水体的酸碱度和溶解氧的循环,对水体中的微量金属离子和有机污染物的形态毒性、迁移转化和生物有效性有重要影响^[29]。

土壤,微粒和沉积物中有机质(主要是腐殖酸)的吸附/解吸作用基本控制了有机污染物的生物地球化学循环和归宿^[30-31]。例如:吸附作用是控制土壤和沉积物有机污染物的行为和重要过程,吸附作为一种相分配过程,在很大程度上控制着疏水性有机污染物(Hydrophobic Organic Contaminants, HOCs)在土壤和沉积物体系中的迁移和转化。前人研究发现HOCs在土壤和沉积物中的吸附解吸主要是由土壤中的有机质决定的^[32]。传统吸附理论认为腐殖酸是吸附HOCs的主要土壤有机质^[33]。在土壤和沉积物系统中(>0.1%有机碳),天然有机物是疏水性有机污染物的主要吸附剂。例如:腐殖质结合占土壤总多氯联苯和多环芳烃的70%~80%^[28]。因此,有机质吸附,特别对有毒疏水性有机污染物,是环境污染控制和生态修复研究中关键的科学问题,与环境质量基准、技术路线、评价预测和治理等关键技术问题密切相关。

曲久辉^[34]的电动特性研究结果表明,天然水中的腐殖酸对混凝过程的电动特性具有重要影响,随其浓度的增加则天然水的流动电流值SC和Zeta电位明显呈负增长,也降低了混凝剂对原水作用时的电动效果。同时,Edzwald等^[35]指出,若5~10 mg·L⁻¹的腐殖酸被高岭土或硅氧化物吸附则颗粒在水中的稳定性提高1倍,混凝碰撞效率降低1倍,而且在高浓度腐殖酸和低pH下尤甚。Harold等^[36]认为腐殖酸的加入可以降低小絮体的絮凝速度,但对大絮体影响很小,而且不会引起颗粒絮体的破碎,因为吸附了腐殖酸的颗粒絮体间存在很强的作用力。腐殖酸降低了混(絮)凝剂对天然水中胶体悬浮颗粒的去除效果,也可作为一种细小颗粒直接消耗混(絮)凝剂,增加药剂用量。

3 天然有机质腐殖酸在水体环境中的危害与其消除技术的研究进展

腐殖酸会在水体中产生令人不愉快的颜色和气味,特别是从1974年发现天然水经氯化消毒会形成致癌性的三卤甲烷(TriHaloMethanes, THMs)^[37-38]。凡是产生消毒副产物(Disinfection By-Product, DBPs)的物质称为DBPs的先质,天然有

机物(Natural Organic Matter, NOM) 是最基本的DBPs先质, DBPs的形成直接与NOM的浓度和种类有关^[39], 当今腐殖酸已经成为饮用水微污染的重点控制对象; 同时腐殖酸对水体中的有毒有机物和重金属离子有一定的吸附络合作用, 能够形成复合污染物, 因此如何经济高效地去除水体中腐殖酸成为环境界的研究热点。

去除水体中腐殖酸研究应用较多的方法主要有膜滤法、絮凝法、氧化法、生物法、吸附法等, 然而在实际应用过程中都存在着一些问题。

3.1 膜滤法

由于膜技术工艺简单, 能耗低, 不需额外添加药剂, 运行可靠和容易自动控制等优点, 近年来在水处理工业生产中应用很广泛。目前常见的几种膜技术主要有: 反渗透(Reverse Osmosis, RO)、纳滤(NanoFiltration, NF)、超滤(UltraFiltration, UF)等。RO和NF虽然对天然有机物NOM有良好的截留性能, 但运行压力高, 能耗大。另外, RO和NF都对水中人体健康有益的离子、硬度、碱度以及微量元素有较强的去除, 出水不适合长期饮用^[40]。UF能有效除去悬浮颗粒、胶体杂质、细菌和病菌孢囊。然而, 由于它的截留分子量较大, 导致它对水中NOM的去除率不高^[41]。同时, 膜滤法虽然能够去除大分子物质, 却很难去除亲水性小分子有机物; 腐殖酸是难分解的阴离子型大分子以及亲疏水性组分、荷电性等直接影响超滤过程中去除率和通量的降低。极易造成膜污染^[42-43], Zularisam^[44]对荷负电的疏水性聚乙烯膜过滤NOM中不同亲疏水性组分的过程进行了研究, 膜过滤NOM中的亲水性组分呈现较严重的通量下降和较低的去除率。腐殖酸占NOM的50%~90%^[45], 具有较大的相对分子质量和较强的疏水性, 已有研究表明腐殖酸是超滤过程中的主要污染物, 例如Schafer等^[46]观察到超滤过程中, 富里酸仅引起15%的通量下降, 腐殖酸引起78%的通量下降, 对于膜性能的影响更大。

国内外科研工作者做了大量研究工作, 试图寻找一条提高NOM的去除率和减少膜污染的有效方法, 尝试强化清洗^[47-48]、超滤与其他技术组合^[49-50]、膜表面改性^[51-52]、薄膜复合(ThinFilm-Composite, TFC)技术^[53-54]等多种方法。

膜技术被称为“21世纪的水处理技术”, 通常用于饮用水净化的是超滤膜^[55]。但超滤膜对溶解性有机物和氨氮的去除效果较差, 因此采用与物理、化学、生物组合方法处理微污染地表水成为研究者的共识, 如粉末活性炭/超滤组合工艺、常规/超滤组合工艺、超滤/组合填料滤池工艺等。

膜生物反应器(Membrane Biological Reactor,

MBR)综合了膜分离技术和生物处理技术优点, MBR早期研究和应用主要集中于污水处理领域。近年来, MBR在饮用水领域的应用价值逐渐受到了关注, 研究证实, MBR对微污染原水中的有机物有良好的去除效果^[56-57]。自从20世纪90年代的中期在中国研究及应用^[58], MBR的应用领域从城市污水资源化 and 工业废水处理与回用发展到了饮用水源水净化方面^[59]。在饮用水处理领域, 由于微污染地表水中的有机物含量有限, 微生物处于贫营养环境, 为了增加有机物与微生物的接触机会及接触时间, MBR通常与粉末活性炭相结合以取得更好的除污效果^[60], 因此国内科研工作者不断地以MBR为主体与其他工艺组合针对含有腐殖酸的微污染源水进行了处理研究, 2005年孙新等^[61]采用生物活性炭-浸没式PVDF中空纤维膜生物反应器(BPAC-MBR)工艺处理净化微污染原水, 对UV₂₅₄去除效果显著提高。2010年程家迪等^[62]采用外置式聚乙烯中空纤维膜生物反应器/粉末活性炭(MBR/PAC)工艺处理净化微污染原水, 与超滤工艺相比, MBR/PAC对UV₂₅₄去除率可达50%以上。

3.2 絮凝法

1995年, 美国的法规协调委员会要求美国环境保护局(USEPA)把强化絮凝法列为在消毒/消毒副产物条例(D/DBP Rule)第一实施阶段控制NOM的最佳方法^[63]。国内研究^[64]表明, 强化混凝可以有效地去除胶体类、腐殖酸类和高分子类的消毒副产物DBPs先质, 而对溶解性的非腐殖酸类和低分子DBPs先质的去除效果相对较差。尽管强化混凝是一种不需增加高额投资而能实现在现有的处理构筑物基础上控制DBPs形成的重要技术, 但其往往难以有效地去除溶解态的DBPs先质, 从而使混凝处理后的出水达不到要求, 加大了后续工序的处理负荷, 对饮用水的安全构成了潜在的威胁。研究人员^[35,64]认为低分子铁盐可以发挥高效的HA去除效果, 以无机高分子絮凝剂的混凝技术也可以高效地去除HA。近年来基于强化混凝去除水源水中天然有机质的方法见表1。

3.3 氧化法

通过臭氧、光催化等氧化法虽然可以一定程度降解水体中的腐殖酸, 但都存在运行成本较高、装置复杂、处理量有限, 因此可能影响其在实际工程中的应用。

3.3.1 臭氧氧化法

单独采用臭氧氧化, 水中可生物降解物质的增多, 则容易引起细菌繁殖, 出厂水生物稳定性下降, 因此臭氧氧化很少在水处理工艺中单独使用。孔令宇等^[85]2006年, 比较了臭氧-生物活性炭(O₃-BAC)

和单独活性炭(GAC)过滤对UV₂₅₄去除效果研究发现, O₃-BAC对UV₂₅₄平均去除率比GAC高111.1%。战楠等^[86]2010年预臭氧-生物活性炭(O₃-BAC)工艺

处理低碳源的北运河通州段原水, 系统对UV₂₅₄去除率38.8%。由此说明组合工艺去除有机物具有协同效应, 氧化单元能有效地将大分子芳香族有机污

表1 基于强化混凝去除水源水中天然有机质的方法
Table 1 removal method of natural organic matter of source water based on enhanced coagulation

去除方法	主体	去除率/%	最佳条件	特点	应用	文献
强化混凝	氯化铁	65	pH=(6.0±0.2)	pH影响极大	水源水	[65]
	硫酸铝	70	pH=5.5, G=350~550/s, T=18~22 min; 最佳投药量分别80和70 mg·L ⁻¹	要求增大絮凝剂投量和降低絮凝的pH值; 浊度变化不影响DBP先质去除, 但提高有机物浓度会降低浊度的去除率	单一腐殖酸水样 西安兴庆湖水样	[64]
	硫酸铝/氯化铁	60	最佳pH=5.5	需要铝盐投量低	水源水	[66]
强化混凝	聚硅硫酸铝PASS、 聚合氯化铝PAC、 硫酸铝	64.44 53.23 46.98	800 r·min ⁻¹ 混凝 150 r·min ⁻¹ 絮凝	PASS处理效果最优	珠江水系原水	[67]
	三氯化铁、硫酸铝		低混凝剂投量, 硫酸铝对水中天然有机物的去除效果较好, 在混凝剂投量较高时, 三氯化铁的效果高于硫酸铝	铁盐对中小分子量的有机物去除效率较高, 而铝盐对大分子量的有机物去除效率较高; 三氯化铁对水中亲水性有机物的去除效果高于硫酸铝	黑龙江省某林区 河流天然地表水	[68]
			弱酸性条件下, 铁盐混凝对羧基类有机物的去除效果优于铝盐	混凝可以有效地去除分子量大于1 000的物质。且铁盐对大分子物质的去除更彻底	西安啤酒厂剩余 污泥	[69]
强化混凝	聚合氯化铁PFC	82.72	当原水pH=7.0时, 絮体的分形维数D ₂ 先上升后下降, 表明絮体趋向于密实	PFC为絮凝剂去除水中HA的最佳投药量随着原水pH的降低而减小, 水力条件的优化可以提高HA的去除效果	用商用腐殖酸配 制的原水	[70]
强化混凝	聚硅铁PSF	85	5<pH<9 投加量10 mg·L ⁻¹	HA的去除率随PSF投量的增加而增大, 与传统的聚合硫酸铁PFS和硫酸铁Fe ₂ (SO ₄) ₃ 相比, PSF可显著提高对HA的去除效果和絮体的沉降性能	去离子水配制 腐殖酸水样	[71]
强化混凝	聚合硫酸铁(PFS)和聚 二甲基二烯丙基氯化铵 (PDM)复合混凝剂	50.9	5<pH<6 投加量3 mg·L ⁻¹ (以Fe计)	与单独用PFS相比, 用复合混凝剂处理冬季微污染溪流河水源水时, 其对浊度、UV ₂₅₄ 及藻类去除能力更强	广州市流溪河	[72]
吸附+ 强化混凝	粉末活性炭PAC与 聚硅硫酸铝PASS	65.7	PASS与PAC同时投加处理 效果最佳	PAC的投加顺序对处理效果有一定影响, 比单独使用PASS平均高出1倍	黄浦江水	[73]
	沸石粉与壳聚糖、 沸石粉与复合铝铁	29.91 28.21	沸石粉投加量40 mg·L ⁻¹ 沸石粉投加量30 mg·L ⁻¹	在混凝剂投加4 min, 即慢速搅拌3 min后投加沸石粉, 可取得较好的混凝效果	湘江衡阳段支流 蒸水河原水	[74]
预氧化 + 强化 混凝	高锰酸盐复合药剂	69.3	调整pH值到7, 投加高锰酸 盐复合药剂0.75 mg·L ⁻¹	与单独投加硫酸铝相比, 投加少量高锰酸盐复合 药剂就可以显著提高对色度、TOC及UV ₂₅₄ 的去除 效果, 高锰酸盐复合药剂对腐植酸的去除是高锰 酸钾、新生态水合二氧化锰及辅剂共同作用结果	黑龙江省伊春市 某河流	[75]
	PPC-A、PPC-N、 PPC-C	63.5 57.0				
	高锰酸盐PPC-聚丙烯酰胺 PAM	NOM未 试验	投加PPC 0.45 mg·L ⁻¹ 、投加 PPM0.07 mg·L ⁻¹	联用强化混凝的出厂水浊度、色度、铁、锰等指 标均比历史同期水平要好	浙江某县太湖支 流系自来水厂	[76]
强化混凝	高锰酸盐复合剂PPC、 聚合氯化铝PAC	32.76	高锰酸盐应在混凝剂前投 加, 预氧化时间20~40 min, 最佳投量为1.2~2.4 mg·L ⁻¹	采用高锰酸盐预氧化技术可以提高常规给水工 艺去除有机污染物效能, 使出厂水水质优于国家 饮用水水质标准	淮河流域某水厂	[77]
强化混凝	高锰酸盐复合剂PPC、 聚合硫酸铝PAS		UV ₂₅₄ 值有所下降, 采用先投加PAS, 再投加PPC的后投方式, PPC的最佳 投加量确定0.8 mg·L ⁻¹	高锰酸盐复合药剂对混凝处理具有较好的强化 作用; 在浊度、UV ₂₅₄ 、铁等方面具有很好的去除 效率, 并且能够降低滤后水中总锰浓度	东莞市东江某水 厂	[78]
强化混凝	高锰酸盐复合剂PPC、 硫酸铝	90	pH=6.8 投加 PPC 0.75 mg·L ⁻¹ 、投加硫酸铝 60 mg·L ⁻¹	与常规混凝工艺相比, 高锰酸盐复合剂强化混凝 对水中的天然有机物具有良好的去除效果	黑龙江省某林区 河流	[79]
强化混凝	FeSO ₄ KMnO ₄	64.9	混凝过程中铁盐消耗了一 定量OH ⁻ 使得原水pH=7.93 变化到pH=6.72	对有机物的去除效果较单独投加混凝剂 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 、FeCl ₃ 的高, 工艺大大降低了沉后水 的浊度, 且絮体的沉降性能良好	松花江哈尔滨下 游水段	[80]
磁技术 + 强化 混凝	磁性离子交换树脂 MIEX和PAC	90	聚丙烯多空材料组成	对低TOC浓度、低UV ₂₅₄ 值和高碱度的水也很有 效, MIEX对水中有机物的去除没有选择性	地表水	[81]
	MIEX、 PAC	90	MIEX预处理通水倍数为 800BV PAC投加量为14 mg·L ⁻¹	MIEX预处理在强化混凝对有机物去除能力的同 时还可节省PAC投加量(节省PAC投加量56%左 右), MIEX预处理主要去除混凝沉淀无法有效去 除的小分子区间的亲水性和疏水性有机物	江苏苏北某微污 染水源水	[82]
	MIEX、 PAC	73	MIEX投加量为5 mg·L ⁻¹ PAC投加量为20 mg·L ⁻¹	在MIEX处理后继续絮凝过程无助于对UV ₂₅₄	南方某湖泊水	[83]
生物降 解+强 化混凝	高锰酸钾、 聚合硫酸铁PFS、 PAM 生物氧化反应柱	23.40	pH=5.5~5.8 投加KMnO ₄ 1 mg·L ⁻¹ PFS40 mg·L ⁻¹ PAM0. mg·L ⁻¹ , 生物反应柱 停留时间60 min	先调节pH值, 然后按如下顺序投加: KMnO ₄ 、 PFS、PAM, 此时混凝效果较好	湘江支流蒸水河	[84]

染物或含双键的不饱和有机物转化为小分子有机物, 提高氧化出水的可生化性, 降低氧化出水的毒性。 O_3 -BAC被认为是饮用水处理中去除有机物的有效方法, 但是, O_3 -BAC的一些运行条件对工艺的影响尚无定论; 反冲洗控制还不能从理论角度加以说明, 如反冲洗时气和水的冲洗强度、时间等有待进一步研究。又由于活性炭的昂贵价格, 推广仍存在问题。

3.3.2 光催化氧化法

光催化技术是近20年来研究较为广泛的水处理方法。自从1976年Carey提出了多氯联苯可以在 TiO_2 /UV作用下光催化分解以来, 很多人对水中的有机污染物进行了多项光催化氧化分解研究。樊彩梅等^[87]在紫外光照射下产生强氧化性的 $\cdot OH$ 和 O^{2-} 自由基, 与腐殖酸发生自由基链反应, 最终使腐殖酸变为小分子乃至二氧化碳、水和无机酸。但是在操作过程中需要进行曝气利用空气中的氧作为电子接收体形成氧化剂, 出水前要进行滤膜抽滤, 使二氧化钛和水进行分离, 同时光照氧化催化周期比较长, 一般要3 h, 这些都影响在实际工程中的应用。

3.4 生物法

Sudha等^[88]的研究表明腐殖酸中仅有少部分是可生物降解, 大部分具有生物抑制基因。但黄廷林等^[89]的进一步研究指出, 微生物对HA的降解是通过先吸附后降解的过程, 传质吸附是生物降解的前题条件。生物膜表面主要由菌胶团组成, 而菌胶团表面是以多糖类(一般为多 β -羟丁酸)为主体的粘质层所覆盖, 表面张力较低, 这样构造的表面, 吸附能力是显著的^[90]。Sudha等^[91]研究表明天然有机物NOM在生物过滤床去除受到许多因素影响, 如NOM的特性、预臭氧化使用、水温 and 生物过滤床的反洗等。

国内对腐殖酸的生物处理研究大多集中在生物陶粒反应器、生物流化床、生物陶粒膨胀床、生物活性炭-砂滤组合工艺、臭氧生物活性炭(O_3 -BAC)组合工艺、生物活性炭纤维工艺、沸石-陶粒曝气生物滤池、固定化微生物技术、固定化生物活性炭工艺、接触氧化/生物过滤组合工艺等技术上。1995年张贵春等^[92]采用生物陶粒反应器处理腐殖酸, 去除率为27%~33%。2000年齐兵强等^[93]采用生物陶粒膨胀床处理微污染原水, 对 UV_{254} 去除率均比固定床高10%左右。由此也可看出, 对某些难生物降解有机物的去除, 膨胀床在生物絮凝、吸附方面比固定床有一定的优越性。2000年杨开等^[94]采用生物活性炭-砂滤处理微污染原水, 对 UV_{254} 去除率为48.9%。2005年李秋瑜等^[95]采用筛选、驯化的工程菌对活性炭纤维(ACF)进行固定化形成生物活性炭

纤维(BACF)用于微污染源水的试验表明对 UV_{254} 去除效果非常显著, 最高达到99%, 平均为94%。2007年刘金香等^[96]采用沸石-陶粒曝气生物滤池(BAF)工艺对微污染水处理, UV_{254} 去除率仅为11.26%。2008年黄廷林等^[97]采用实验室筛选、驯化出的9株硝化细菌、反硝化细菌和聚磷菌, 用物理吸附的方法固定在纤维球形填料上, 用于微污染水处理, 对 UV_{254} 去除率为16%。2008年黄丽坤等^[98]采用人工循环固定方式形成固定化生物活性炭工艺, 对 UV_{254} 去除率为57.4%。2010年陆洪宇等^[99]采用接触氧化/生物过滤组合工艺对 UV_{254} 平均去除率为23.4%。2011年郭春辉等^[100]采用生物活性炭循环床工艺处理安徽淮南段淮河水, 对 UV_{254} 去除率为20%。

3.5 吸附法

在“美国安全饮水令”^[101]中, 吸附法被认为是最好的从水中吸附有毒有害的有机物质的可行性技术。吸附法依靠吸附剂上密集的孔结构、巨大的比表面积, 或通过表面各种活性基团与吸附质形成各种化学键, 达到有选择性地富集有机物的目的。吸附法的优势在于对生物法难以处理的金属离子和难降解的有机物有较好的去除效果^[102]。它作为一种低能耗的固相萃取分离技术目前愈来愈受到人们的重视。目前研究较多的吸附剂有炭质吸附剂、树脂吸附剂、磁性离子交换树脂、无机矿物质吸附剂等。

3.5.1 炭质吸附剂

活性炭特别是颗粒活性炭有着丰富的微孔结构、较高的比表面积, 因此对有机物有很强的吸附力, 广泛应用于饮用水除臭、脱色以及病原菌、有机污染物的去除^[103]。

Tamai 等^[104]用树脂和含稀土金属的有机化合物作原料, 通过蒸汽活化, 在 930℃下制得具有高中孔比例(>70%)的大孔活性炭, 在合成过程中选择不同的合成单体(萘、蒽、菲)制得孔径更大的活性炭, 用于吸附大分子的腐殖酸类物质。

Schreiber等^[105]研究了腐殖酸溶液的浓度和温度对活性炭吸附的影响。由于腐殖酸分子在溶液中可以通过电荷传质、氢键作用、疏水作用相互形成大分子络合物^[106], 这些大分子络合物在吸附过程中可能造成活性炭的孔堵塞, 阻止更多的腐殖酸分子进入到活性炭小孔内部, 腐殖酸浓度、pH、离子强度和温度能够影响络合物的形成, 从而影响活性炭的吸附效果。在低浓度腐殖酸溶液中, 腐殖酸分子主要以平展的状态附着在活性炭表面, 随着溶液中腐殖酸浓度的升高, 活性炭表面吸附的腐殖酸分子不断增加, 它们会通过亲水基团(羧基、羟基、酚羟基等)相互作用, 首尾相接形成络合物, 从而增强

活性炭和腐殖酸分子间的疏水作用,削弱活性炭表面亲水性基团在吸附过程中的作用,此时吸附剂和吸附质间主要是疏水作用和芳环间的 π - π 作用,因此物理吸附主导着吸附过程。Schreiber^[105]还指出,升高温度不仅可增加活性炭表面和腐殖酸分子间的疏水作用,还能抑制溶液中腐殖酸分子形成络合物,减小腐殖酸分子,有利于腐殖酸分子进入活性炭的内部孔道中去,从而增大活性炭的吸附量,使得整个吸附过程显示为吸热过程。

Kilduff等^[107]研究了不同分子量腐殖酸在活性炭上的竞争吸附行为。运用凝胶渗透色谱测定吸附后溶液中不同分子量的腐殖酸浓度,发现活性炭优先吸附溶液中分子量较小的腐殖酸,这表明活性炭对腐殖酸吸附效果会受控于腐殖酸分子的大小与活性炭孔径的匹配效应,但如果在溶液中加入二价金属离子或提高溶液中离子浓度,可增大活性炭对腐殖酸吸附量,这主要是溶液中的离子浓度提高后,不仅抑制溶液中的腐殖酸分子形成络合物,减小腐殖酸分子,还使吸附剂表面的皱褶被绷紧,增大活性炭吸附面积和吸附位点。

Karanfil等^[108]在深入研究活性炭吸附腐殖酸的机制后指出,腐殖酸分子的大小和化学性质会协同影响活性炭的吸附效果,而不仅仅是吸附质的分子大小和吸附剂的孔径匹配效应。试验中活性炭表面零电荷点pH为8.5,腐殖酸的pKa为2~7,因此溶液中(pH 7左右)活性炭表面带正电荷,腐殖酸分子带负电荷,他们间存在着正、负电荷的吸引,分子量大的腐殖酸可能含有较多数量的羧基、带有更多的负电荷,导致正、负电荷的吸引力加强,其在活性炭上的吸附量可能大于那些分子量小、羧基数量少的腐殖酸。当然,这种正、负电荷效应在吸附过程中所起的作用也不是决定性的,随着腐殖酸分子羧基数量的增加,它在水中的溶解度也会不断增大,这会抑制活性炭对腐殖酸的吸附,因此腐殖酸的分子量和羧基数量与活性炭的吸附量间呈曲线的关系,曲线上的峰值可能是最有利于活性炭对腐殖酸的吸附条件。

随着研究的深入,活性炭愈来愈受到环境界的关注,已成为水处理技术中的重要吸附剂,但是活性炭本身在使用过程中也存在着吸附后不易再生、对亲水性小分子有机物吸附效果差等问题,如何有效解决上述问题将直接影响活性炭在水体微污染治理中的推广应用,因此对传统活性炭进行适当的改性,提高其对腐殖酸的吸附/脱附性能将是水处理界又一新的研究方向^[109]。

3.5.2 树脂吸附剂

20世纪70年代以来,吸附及分离功能高分子材

料发展迅速,吸附树脂在各个领域得到广泛应用并已经形成一种独特的吸附分离技术。吸附树脂的化学结构和物理结构可以根据实际用途进行设计和选择,这是其它吸附剂所不及的。吸附树脂通过分子间的作用力,可以从水溶液中吸附有机溶质,并可方便的洗脱再生,从而实现水中有机物的富集、分离和回收^[110]。

Rodriguez等^[111]采用XAD-8树脂对垃圾渗滤液中的腐殖酸进行了吸附处理,去除率近65%;也有学者采用XAD-4、XAD-8系列树脂富集分离腐殖酸,效果明显^[112]。

费正浩等^[113-115]通过在Amberlite XAD-4树脂上修饰了苯甲酰基改变其表面性质,研究表明化学修饰后,由于树脂孔径合适和极性匹配作用,其对腐殖酸的吸附去除率可以达到90%,采用醇碱作为脱附剂,在50℃下脱附率可以达到90%左右,同时该树脂可以对水中的酚类物质也有较好的吸附去除效果。

Davankov和Tsyurupa等^[116-117]研究的超高交联吸附树脂是一种非常独特的材料,它具有很大的比表面积以及特殊的吸附特性,而且超高交联后能够阻止经溶剂脱附后网状结构的膨胀。通过修饰不同功能基的超高交联树脂都具有较好的吸附效果,它们能克服常用的大孔吸附树脂Amberlite XAD-4所具有的在吸附剂和极性吸附质之间的极性匹配和吸附剂的微孔结构等方面的困难^[118-119]。

李爱民课题组^[120]自主开发的胺修饰超高交联吸附树脂对垃圾渗滤液生化出水中腐殖酸的吸附容量远高于国际腐殖酸协会指定的富集腐殖酸的标准树脂(美国Rohm&Haas公司Amberlite XAD-8树脂),而且吸附后的树脂采用稀碱就很容易脱附再生。树脂表面官能团还可以对重金属离子产生螯合作用,有效去除重金属离子。同时对酚类化合物的吸附量也很大。因此尝试研发具有离子交换和吸附性能的双功能树脂,对于腐殖酸及其复合污染物的治理及资源化回收将有着巨大的应用前景。

3.5.3 磁性离子交换树脂

磁性离子交换树脂(Magnetic Ion EXchange resin, MIEX[®])由澳大利亚联邦科学与工业研究院、南澳水务局和Orica公司共同开发。MIEX[®]粒子孔径约为180 μm ,比大多数树脂小2~5倍。是以聚丙烯为母体的季胺型离子交换树脂,氯离子作为可交换离子能与水中带负电的物质(如有机物)所带阴离子(如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Br^- 等,选择性依次降低)进行离子交换^[121],从而实现MIEX[®]颗粒与有机物的结合,经固液分离,MIEX[®]颗粒就可将水中的DOC(Dissolved Organic Carbon,溶解性有机碳)去

除。应用磁性离子交换树脂(MIEX)的连续离子交换技术为水处理提供了高效去除水中DOC、UV₂₅₄、THMFP (TriHaloMethane Formation Potential, 三卤甲烷前体物)的方法,以满足不断提高的饮用水水质标准。Singer^[81]用磁性树脂处理9种不同水源。消毒副产物THM、HAA(HaloAcefic Acids, 卤代乙酸)生成量减少60%、90%。MIEX[®]颗粒也可将水中的其它污染物去除^[122], Kowalska^[123]研究表明MIEX对阴离子表面活性剂也有很好的去除能力。

MIEX[®]最可能的应用前景是作为消毒和膜过滤等工艺的预处理技术^[124]。从现有试验来看,MIEX预处理+混凝可比强化混凝对DOC和UV₂₅₄等去除要好^[125],两种混凝过程都显示出很强的选择性,即去除较高的表观分子量(>5kDa),这种现象在Allpike^[126]的研究中也曾经观察到。MIEX和臭氧工艺联用MIEX/O₃工艺去除有机碳比单独臭氧氧化或单独MIEX树脂的效果更好。在臭氧氧化之前采用MIEX预处理是提高出水水质的有效手段,增加MIEX剂量可降低臭氧需量,并减少溴酸盐的生成量^[127]。

上述各种方法虽然能在一定程度将腐殖酸分解去除,但方法在实际应用中存在着一些不足。如强化混凝法不仅对pH值有较高要求,其处理过程中产生的泥渣也为后续处理带来困难,同时絮凝剂的安全性也受到质疑;光电化学法最大不足之处是耗电量大,如果投入到生产实践中成本太高;活性炭法单独处理效果较差,需要和其它工艺相组合,并且需要考虑活性炭的再生问题;生物法则要培养相应的微生物进行生物降解,处理过程中对水力负荷、pH值、温度和曝气量要求较高,同时其去除率较低;臭氧氧化法虽然可以杀菌净化水质,但是臭氧需要现场发生,运行费用较高。相比较而言,树脂吸附技术和膜处理技术不仅处理效果好,且成本也较低,再生容易,已经成为水处理中的一个研究热点,而如何更好地应用此法来处理水体中的腐殖酸,对腐殖酸有效富集乃至资源化回收,将是今后的一个研究方向。

4 研究展望

天然有机质腐殖酸对污染物毒性与迁移转化行为的影响程度、机理和程度不清,某些独特地质条件下有机质对有机污染物吸附/解吸和生物累积机理和影响机制也尚需要继续开展深入研究;污染物如何从土壤或水环境中进入植物或生物,并在食物链中逐渐富集,以及形态和毒性的转化机理不清楚。特别是有机质对复合污染物行为及其毒性机理的影响研究更少,未来研究方向运用多学科多手段,需要开展深入研究的方向包括:(1)天然有机质与各种污染物之间的相互作用机理;(2)影响有机质

结合或吸附有毒金属或有机污染物能力或强度的主要化学结构、源汇特征及关键控制要素;(3)地表复杂界面有机质(生物和微生物)对污染物迁移转化、结合和毒性的影响机制;(4)天然有机质对生物(植物)有毒金属和有机污染物富集机理,包括实内外实验和理论研究;(5)天然有机质作用下有毒污染物在复合多界面污染条件下的吸附/解吸动力学过程、毒性和生物富集机理。

参考文献:

- [1] SCHNITZER M, KHAN S U. Humic substances in the environment[M]. New York: Marcel Dekker 1972.
- [2] KIM H. Tan. Humic Matter in Soil and the Environment Principles and Controversies[C]//MARCEL D. New York 2003.
- [3] ORLOV D S, Soil humic acids and general theory of humification[M]. Moscow state university publisher. MOSCOW. 1990.
- [4] 黄昌勇. 土壤学[M]. 中国农业出版社. 2000: 33-34. HUANG Chang-yong. Soil science[M]. China Agriculture Press 2000, 33-34 .
- [5] ELHAM A G, GEOFFREY D. Humic Substances Nature's Most Versatile Materials[C]//Taylor, Francis, Inc. New York. 2004.
- [6] RICE J A. Humic[J]. Soil Science, 2001, 166(11): 848-857.
- [7] GLEDHILL M, VAN DEN BERG CMG. Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry[J]. Marine Chemistry 1994, 47(1): 41-54.
- [8] 李丽, 于志强, 盛国英, 等. 分子结构在腐殖酸对非吸附行为中的影响[J]. 环境化学, 2004, 23(4): 381-386. LI Li, YU Zhiqiang, SHENG Guo-ying, et al. Effect of humic acid molecular structure on the sorption of phenanthrene[J]. Environmental Chemistry 2004, 23(4): 381-386.
- [9] 闫双堆, 卜玉山, 刘利军, 等. 不同腐殖酸物质对土壤中汞的固定作用及植物吸收的影响[J]. 环境科学学报, 2007, 27(1): 101-105. YAN Shuangdui, BU Yushan, LIU Lijun, et al. Effects of different humic acid materials on mercury fixation in soil and mercury absorption by plant[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(1): 101-105.
- [10] GRASSO D, CHIN Y P, WEBERW J J. Structural and behavioral characteristics of a commercial humic acid and natural dissolved aquatic organic matter[J]. Chemosphere 1990, 21(10/11): 1181-1198.
- [11] HOMANN P S, GRIGAL D F. Molecular weight distribution of soluble organics from laboratory-manipulated surface soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1992, 56: 1305-1310.
- [12] GHABBOUR E A, DAVIES G. Humic substances: structures, models and functions [M]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.
- [13] ACHARD F K, Chemische untersuchung des torfs[J]. Crell's Annals of Chemistry 1786, 2: 391-403.
- [14] DE SAUSSURE T. Recherches chimiques sur la végétation[J]. Paris Annal, 1804, 12: 162.
- [15] MULDER G J, Untersuchungen über die humusartigen Materien [J]. Annal. Chem. Pharm 1840, 36: 243-295.
- [16] HOPPE-SYELER F. Über Humin Substanzen, ihre Emstnung und ihre Eigenschaften[J]. Physiol. Chemie, 1889, 13: 66-121.
- [17] ODEN S. Zuer Kolloidchemie der Humusstoff[J]. Kolloid Zeitschr 1914, 14: 123-130.
- [18] ODEN S. Die Huminsäuren[J]. Kolloidchemie Beih, 1919, 11: 75-260.
- [19] WAKSMAN S A. Humus-Origin, Chemical, Composition, and Importance in Nature [M]. Second edition. Williams and Wilkins, Baltimore, 1938.

- [20] PALLO F J P. Evolution of organic matter in some soils under shifting cultivation practices in Burkina Faso. In: Mulongoy K and Merckx R eds. *Soil Organic Matter Dynamics and Sustainability of Tropical Agriculture* [M]. A Wiley-Saycc Co-Publication, 1993: 109-120.
- [21] STEVENSON F J, Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions[M]. Second Edition. John Wiley & Sons, New York, N.Y. 1994
- [22] CHRISTMAN R F, and Gjessing E. T., *Aquatic and Terrestrial Humic Materials* [M]. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI. 1983.
- [23] FRANCIOSO O, SANCHEZ-CORTES S, TUGNOLI V, et al. Characterization of peat fulvic acid fractions by means of FTIR, SERS, and $H^1,^{13}C$ -NMR spectroscopy[J]. *Society for Applied Spectroscopy* 1998, 52(2): 270-277.
- [24] Ghabbour E A, Davies G, *Humic substances: structures, models and functions*[M]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.
- [25] SMITH D S, WU F C, Preface: Metal interactions with natural organic matter [J]. *Applied Geochemistry* 2007, 22: 1567.
- [26] WANG Y J, XIAO H L, WANG J X. Using humic acid for remediation of sandy soils contaminated by heavy metal [J]. *Sciences in Cold and Arid Regions* 2009, 1(3): 0267-0276.
- [27] WANG Yajun, XIAO Honglang, WANG Fang. Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of pollutant from aqueous solutions onto humic acid[J]. *Sciences in Cold and Arid Regions* 2009, 1(4): 0372-0379.
- [28] WU F C, Tanoue E. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters[J]. *Environmental Science & Technology* 2001, 35: 3646-3652.
- [29] OHLENBUSCH G, KUMKE M U, FRIMMEL F H, Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction[J]. *The Science of the Total Environment* 2000, 253: 63-74.
- [30] XING B S, PIGNATELLO J J. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter[J]. *Environmental Science & Technology* 1997, 31: 792-799.
- [31] YANG Y, SHU L, WANG X L, et al. Impact of De-Ashing Humic Acid and Humic on Organic Matter Structural Properties and Sorption Mechanisms of Phenanthrene[J]. *Environmental Science & Technology* 2011, 45(9): 3996-4002.
- [32] CHIOU C T, PETERS L J, FREED V H. A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Non-ionic Organic Compounds[J]. *Science* 1979, 206: 831-832.
- [33] MEANS J C, WOOD S G, HASSETT J J, Banwart W L., Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils[J]. *Environmental Science & Technology* 1980, 14: 1524-1528.
- [34] 曲久辉. 水中天然有机大分子对混凝影响的电动特征[J]. *环境科学学报*, 1997, 17(2): 160 - 166.
QU Jiuhui. The electric characteristics of impact of natural organic macromolecules on coagulation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 1997, 17(2): 160-166.
- [35] EDZWALD J K, TOBIASON JOHN E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view[J]. *Water Science and Technology* 1999, 40(9): 63-70.
- [36] HAROLD W W, MUSTAFA M B. Stability of particle flocs upon addition of natural organic matter under quiescent conditions[J]. *Water Research*, 2001, 35(4): 875-882.
- [37] ROOK J J, Formation of haloforms during chlorination of natural water[J]. *Water Treatment Examination*, 1974, 23(2): 234-246.
- [38] BELLAR T A, LICHTENBERG J J, KRONER R C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters[J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1974, 66: 703-706.
- [39] SINGER P C. Control of disinfection by-products in drinking water[J]. *Journal Environmental Engineering*, 1994, 120(4): 727-744.
- [40] 李树猷. 生活饮用水处理技术发展动态[J]. *环境与健康杂志*, 2000, 17(4): 253-255.
Li Shuyou. Development of technology for treatment of drinking water[J]. *Journal of Environment and Health*, 2000, 17(4): 253-255.
- [41] LIU P, ZENG G M, HUANG J H, et al. Application of membrane technology in advanced treatment of drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 27(6): 100-103.
- [42] YUAN W, ZYDNEY A L. Humic acid fouling during microfiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 157(1):1-12.
- [43] 张慧, 于海琴. 水中天然有机物对超滤膜污染研究[J]. *工业用水与废水*, 2007, 38(4): 98-101.
ZHANG Hui, YU Haiqin. Fouling of ultrafiltration membrane by natural organic matters in water[J]. *Industrial Water & Wastewater* 2007, 38(4): 98-101.
- [44] ZULARISAM A W, ISMAIL A F, SALIM M R, et al. The effects of natural organic matter(NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes[J]. *Desalination*, 2007, 212(1/3): 191-208.
- [45] KIM H T. *Humic Matter in Soil and the Environment Principles and Controversies*[C]//Marcel Dekker, Inc. New York, 2003.
- [46] SCHAFER A I, SCHWICKER U, FISHER M M, et al. Microfiltration of colloids and natural organic matter[J]. *Journal of Membrane Science* 2001, 71(2): 151-172.
- [47] CHAI X J, Takaomi Kobayashi, Nobuyuki Fujii. Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 1999, 15: 139-146.
- [48] 于海琴, 杨成永, 张慧, 等. 腐殖酸污染膜的超声波强化清洗[J]. *北京交通大学学报*, 2009, 33(1): 95-98.
YU Haiqin, YANG Chengyong, ZHANG Hui, et al. Intensified Ultrasonic Cleaning of Ultrafiltration Membranes Fouled by Humic Acid[J]. *Journal of Beijing Jiaotong University*, 2009, 33(1): 95-98.
- [49] 王晓昌, 王锦. 混凝-超滤去除腐殖酸的试验研究[J]. *中国给水排水* 2002, 18(3): 18-22.
WANG Xiaochang, WANG Jin. Experimental Study on the Humic Acid Removal by Means of Coagulation-Ultrafiltration[J]. *China Water & Wastewater* 2002, 18(3): 18-22.
- [50] ZHANG Y Z, WANG Q S, HE F H, et al. Characterization of natural organic matter and disinfection byproducts formation potential in pilot-scale coagulation-ultrafiltration membrane combined process in winter[J]. *Transactions of Tianjin University*, 2010, 16(5): 328-335.
- [51] HUANG X, LEAL M, LI Q L. Degradation of natural organic matter by TiO_2 photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes[J]. *Water Research*, 2008, 42(4/5): 1142-1150.
- [52] 白红伟, 邵嘉慧, 张西旺, 等. TiO_2 光催化对微滤去除腐殖酸的膜污染控制研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(1): 128-132.
BAI Hongwei, SHAO Jiahui, ZHANG Xiwang, et al. Effect of TiO_2 photocatalytic oxidation on control of membrane fouling by humic acid in microfiltration[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering* 2010, 4(1): 128-132.
- [53] CHO J, AMY G, PELLEGRINO J, Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration(UF) membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 164(1/2): 89-110.
- [54] 侯娟, 邵嘉慧, 何义亮. 荷电超滤膜对天然有机物去除及膜污染行为的影响[J]. *环境科学*, 2010, 31(6): 1526-1531.
HOU Juan, SHAO Jiahui, HE Yiliang. Effect of Charged Ultrafiltration Membrane on Natural Organic Matter Removal and Membrane Fouling[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2010, 31(6): 1526-1531.
- [55] 李圭白, 杨艳玲. 第三代城市饮用水净化工艺-超滤为核心技术的组合工艺[J]. *给水排水*, 2007, 33(4): 1-2.
LI Guibai, YANG Yanling. Third generation of urban drinking water purification process - a combination of ultrafiltration technology as the

- core technology[J]. *Water Supply and Drainage* 2007, 33(4): 1-2.
- [56] YAN L X, PING C H. Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies[J]. *Water Research* 2003, 37(19): 4781-4791.
- [57] WILLIAMS M D, PIRBAZARI M. Membrane bioreactor process for removing biodegradable organic matter from water[J]. *Water Research* 2007, 41(17): 3880-3893.
- [58] 黄霞, 范晓军, 汪诚文, 等. 膜-活性污泥法组合工艺的污水处理特性研究[C]/第三届海峡两岸环境保护研讨会论文集, 1995.
HUANG Xia, FAN Xiaojun, WANG Cheng Wen, et al. Characteristics of a combination of film and activated sludge in wastewater treatment process [C]/Third Symposium on Cross-Strait Environmental Protection, 1995.
- [59] 黄霞, 曹斌, 文湘华, 等. 膜-生物反应器在我国的研究与应用新进展[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(3): 416-432.
HUANG Xia, CAO Bin, WEN Xianghua, et al. State-of-the-art of membrane bioreactors: Research and application in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2008, 28(3): 416-432.
- [60] SAGBO O, SUNY X, HaoAi ling, et al. Effect of PAC addition on MBR process for drinking water treatment[J]. *Separation and Purification Technology* 2008, 58(3): 320-327.
- [61] 孙新, 徐国勋, 朱友兵. 膜法处理微污染原水的工艺选择[J]. *给水排水*, 2005, 31(11): 35-38.
SUN Xinxu, GUO Xunzhu, YOU Bin. Treatment process selection on membrane micro-polluted raw water[J]. *Water Supply and Drainage* 2005, 31(11): 35-38.
- [62] 程家迪, 刘锐, 李荧. 膜生物反应器净化微污染原水的试验研究[J]. *中国给水排水*, 2010, 26(11): 13-16.
CHEN Jiadi, LIU Rui, LI Ying. Study of membrane bioreactor on micro-polluted raw water[J]. *China Water & Wastewater* 2010, 26(11): 13-16.
- [63] US EPA. Stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule: Significant excursion guidance manual[R]. EPA 815-D-03-004 2003.
- [64] 黄廷林. 强化絮凝法去除水中 DBP 先质研究[J]. *环境科学学报* 1999, 19(4): 399-404.
HUANG T L. DBPg precursor removal by enhanced coagulation in water purification process[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 1999, 19(4): 399-404.
- [65] CRIZES G, WHITE P, MARSHALL M. Enhanced coagulation : its effects on NOM removal and chemical costs : Natural organic matter [J]. *Journal of American Water Works Association*, 1995, 87(1): 78-89.
- [66] CHILDRESS A E, VRJENHOEK E M, MENACHEM E, et al. Particulate and THM precursors removal with ferric chloride[J]. *Journal of Environmental Engineering* 1999, 11: 1054-1061.
- [67] 周勤, 肖锦. 聚硅硫酸铝混凝去除微污染原水纳米颗粒物[J]. *华南理工大学学报*, 2003, 31(2): 34-37.
ZHOU Qin, XIAO Jin. Removal of Nanometer Particles in Micropolluted Water Source by Coagulation with Polysilicate-Aluminium[J]. *Journal of South China University of Technology* 2003, 31(2): 34-37.
- [68] 周玲玲, 张永吉, 孙丽华. 铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1187-1191.
ZHOU Lingling, ZHANG Yongji, SUN Lihua, et al. Characteristic of Natural Organic Matter Removal by Ferric and Aluminium Coagulation[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2008, 29(5): 1187-1191.
- [69] 万俊力, 王晓昌, 金鹏康. 铝盐和铁盐对腐殖酸混凝特性的比较[J]. *净水技术*, 2008, 17(1): 16-19.
WAN Junli, WANG Xiaochang, JIN Pengkang. Comparison of the Properties of Coagulation between Alum Sulfate and Ferric Chloride with Humic Acids[J]. *Water Purification Technology*, 2008, 17(1): 16-19.
- [70] 卢佳, 王毅力, 杜白雨, 等. 聚合氯化铁-腐殖酸(PFC-HA)絮体的粒度和分形维数的动态变化[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(4): 624-633.
LU Jia, WANG Yili, DU Baiyu, et al. Dynamic change of particle size and fractal dimensions of polyferric chloride-humic acid(PFC-HA)flocs[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(4): 624-633.
- [71] 许霞, 于水利, 姜忠群, 等. 聚硅铁混凝去除腐殖酸的研究[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(21): 87-88.
XUXia, YU Shui Li, JIANG Zhongqun. et al. Polysilicate ferric coagulation for removal of humic acid[J]. *China Water & Wastewater* 2009, 25(21): 87-88.
- [72] 黄曼君, 李明玉, 任刚, 等. PFS-PDM复合混凝剂对微污染河水的强化混凝处理[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(3): 384-389.
HUANG Manjun, LI Mingyu, REN Gang, et al. Enhanced coagulation treatment of micro-polluted Liuxi River water with the composite coagulant of PFS-PDM [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(3): 384-389.
- [73] 潘碌亭, 屠晓青, 赵倩. 聚硅硫酸铝与活性炭联用处理微污染原水研究[J]. *工业水处理*, 2007, 27(2): 33-35.
PAN Luting, TU Xiaoqing, ZHAO Qian. Study on enhanced treatment of micro-polluted raw water with PASS and powdered activated carbon[J]. *Industrial Water Treatment* 2007, 27(2): 33-35.
- [74] 姜涛, 彭放. 沸石粉强化混凝处理微污染水源水的试验研究[J]. *南华大学学报*, 2006, 20(4): 21-25.
LOU Tao, PENG Fang. An experiment of powdered zeolite enhanced coagulation in treatment of micro-polluted source water [J]. *Journal of Nanhua Univers*, 2006, 20(4): 21-25.
- [75] 张永吉, 李圭白, 周玲玲. 高锰酸盐复合药剂预氧化去除腐植酸色度研究[J]. *高技术通报*, 2004, 6: 103-106.
ZHANG Yongji, LI Guibai, CHOU LingLing. Remove of humic acid by potassium Permanganate composite preoxidation [J]. *High-tech communications* 2004, 6: 103-106.
- [76] 孙土权, 王旭东, 马军, 等. 高锰酸盐聚丙稀酰胺联用强化混凝处理太湖支流原水研究[J]. *中国给水排水*, 2007, 34(5): 26-29.
SUN Shiquan, WANG Xudong, MA Jun, et al. Study on PPC and PAM enhanced coagulation process treating slightly polluted raw water from tributary of Taihu Lake[J]. *China Water & Wastewater* 2007, 34(5): 26-29.
- [77] 任芝军, 孙勇, 刘慧, 等. 高锰酸盐复合药剂强化混凝工艺研究[J]. *水处理技术*, 2008, 34(2): 41-44.
REN Zhijun, SUN Yong, LIU Hui, et al. Researches on coagulation process enhanced by PPC preoxidation for organics removal[J]. *Technology of water treatment*, 2008, 34(2): 41-44.
- [78] 何立娟, 李圭白, 吕谋, 等. 高锰酸盐复合药剂处理中堂水厂水源水的研究[J]. *青岛理工大学学报*, 2008, 29(1): 63-67.
HE Liouan, LI Guibai, LV Mou, et al. Study on raw water treatment of Zhongtang waterworks utilizing potassium permanganate composite[J]. *Journal of Qingdao Technological University*, 2008, 29(1): 63-67.
- [79] 张永吉, 周玲玲, 李伟英, 等. 高锰酸盐复合剂强化混凝对水中天然有机物的去除机制研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(3): 761-764.
ZHANG Yongji, CHOU LingLing, LI Weiying, et al. Removal mechanism of natural organic matter using potassium permanganate composite enhanced coagulation [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2009, 30(3): 761-764.
- [80] 刘可, 余敏, 马军. FeSO₄/KMnO₄工艺混凝处理微污染源水的研究[J]. *中国给水排水*, 2010, 26(17): 92-94.
LIU Ke, YU Min, MA Jun, et al. FeSO₄/KMnO₄ Coagulation Process for Purification of Micro-polluted Source Water[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(17): 92-94.
- [81] SINGER P C, BILYK K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin[J]. *Water Reseach*, 2002, 36(16): 4009-4022.
- [82] 陈卫, 韩志刚, 刘成, 等. 磁性离子交换树脂对原水中有有机物去除效能的研究[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(7): 707-712.

- CHEN Wei, HAN Zhigang, LIU Cheng, et al. Removal efficiency of organic matter in raw water with a magnetic ion exchange resin[J]. Chinese Environmental Science 2009, 29(7): 707-712.
- [83] 李为兵, 陈卫, 戴鸣, 等. 新型MIEX[®]离子交换树脂在饮用水处理中的应用研究[J]. 净水技术, 2009, 28(5): 47-51.
LI Weibing, CHEN Wei, DAI Ming, et al. Novel magnetic ion exchange resin treatment of potable water[J]. Water Purification Technology, 2009, 28(5): 47-51.
- [84] 黄仕元, 袁杏, 刘金香, 等. 强化混凝与生物降解联用处理微污染原水的实验研究[J]. 南华大学学报, 2006, 20(4): 68-72.
HUANG Shiyuan, YUAN Xing, LIU Jingxiang, et al. An experiment on enhanced coagulation-flocculation and biodegradation for disposal slight-polluted water[J]. Journal Nanhua University 2006, 20(4): 68-72.
- [85] 孔令宇, 张晓健, 王占生. 臭氧-生物活性炭与单独活性炭工艺处理效果比较[J]. 中国给水排水, 2006, 22(11): 49-51.
KONG Lingyu, ZHANG Xiaojian, WANG Zhansheng. Comparison of Performance between O₃-BAC and GAC Processes[J]. China Water & Wastewater 2006, 22(11): 49-51.
- [86] 战楠, 廖日红, 刘操, 等. O₃-BAC工艺处理微污染地表水的试验研究[J]. 给水排水 2010, 36: 97-101.
ZHAN Nan, LIAO Rihong, LIU Cao, et al. Research on the treatment of micro-polluted surface water by O₃-BAC process[J]. Water & Wastewater, 2010, 36: 97-101.
- [87] 樊彩梅, 孙彦平. 纳米 TiO₂ 对水中腐殖酸的吸附及光催化降解[J]. 应用化学, 2001, 18(11): 912-914.
FAN Caimei, SUN Yanping. Adsorption and Photocatalytic Degradation of Humic Acid Catalyzed by Nano-TiO₂[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(11): 912-914.
- [88] SUDHA G, RAYMOND M H, et al. Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose[J]. Journal American Water Works Association, 1995, 87(1): 90-105.
- [89] 黄廷林, 靳凯, 熊向隰. 生物流化床去除水中 DBPs 前质的实验研究[J]. 环境工程, 1998, 6(4): 28-32.
HUANG Tinglin, JIN Kai, XIONG Xiangyun. Experimental study of Biological fluidized bed for removing DBPs precursors[J]. Chinese Journal Environmental Engineering, 1998, 6(4): 28-32.
- [90] 张自杰, 周帆. 活性污泥生物学及反应动力学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
ZHANG Zijie, ZHOU Fan. Biology and kinetics of activated sludge[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1989.
- [91] RAYMOND M H, EDWARD J B, SUDHA G. Removal of natural organic matter (nom) from drinking water supplies by ozone-biofiltration[J]. Water Science and Technology 1999, 40(9): 157-163.
- [92] 张贵春. 微污染水源饮用水处理工艺及其水质研究[D]. 清华大学博士学位论文, 1995: 6
Zhang Guichun. Research of treatment processes and water quality of micro-polluted drinking water .source[D]. Tsinghua University PhD thesis, 1995.6.
- [93] 齐兵强, 王占生, 崔玉川. 生物陶粒膨胀床处理微污染原水的试验研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(11): 55-57.
QI Bingqiang, WANG Zhansheng, CUI Yuchuan. Study of bio-ceramic bed expansion for micro-polluted water treatment[J]. China Water & Wastewater, 2000, 16(11): 55-57.
- [94] 杨开, 周涛. 生物活性炭-砂滤处理微污染原水研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(12): 54-56.
YANG Kai, Zhou Tao. BAC-sand filter treatment for micro-polluted water[J]. China Water & Wastewater, 2000, 16(12): 54-56.
- [95] 李秋瑜, 胡中华, 刘亚菲. 生物活性炭纤维处理微污染源水[J]. 环境保护科学 2005, 31(6): 34-36.
LI Qiuyu, HU Zhonghua, LIU Yafei. Biological Activated Carbon Fi-
- ber for the Treatment of Slightly Polluted Source Water[J]. Environmental Science, 2005, 31(6): 34-36.
- [96] 刘金香, 娄金生, 陈春宁. 沸石-陶粒 BAF 处理微污染水源水的影响因素研究[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(3): 48-50.
LIU Jin-xiang, LOU Jin-sheng, CHEN Chun-ning. On the influencing factors of zeolite-ceramics biological aerated filter (BAF) in treating slightly polluted raw water[J]. Journal of Safety and Environment 2007, 7(3): 48-50.
- [97] 黄廷林, 张晓磊, 苏俊峰. 固定化微生物技术处理微污染水源水的试验研究[J]. 供水技术, 2008, 2(3): 7-9.
HUANG Tinglin, ZHANG Xiaolei, SU Junfeng. Treatment of slightly polluted source water with an immobilized microorganism technique[J]. Water Technology, 2008, 2(3): 7-9.
- [98] 黄丽坤, 王广智, 李俊生等. 生物增强活性炭技术处理微污染水源水的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2008 24(4): 417-422.
HUANG Likun, WANG Guangzhi, LI Junsheng. Study on micro-polluted water advanced treatment by bioaugmentation activated carbon technology[J]. Journal of Harbin University of Commerce, 2008, 24(4): 417-422.
- [99] 陆洪宇, 林文卓, 陈志强. 接触氧化/生物过滤工艺预处理微污染高浊度源水[J]. 中国给水排水, 2010, 26(3): 62-64.
LU Hong-yu, LIN Wen-zhuo, CHEN Zhi-qiang. Pretreatment of Micro-polluted Source Water with High Turbidity by Contact Oxidation/Biofiltration Process[J]. China Water & Wastewater 2010, 26(3): 62-64.
- [100] 郭春辉, 邱立平, 翟学东, 等. 生物活性炭循环床工艺处理微污染水源水[J]. 济南大学学报: 自然科学版, 2011, 25(4): 331-335.
GUO Chunhui, QIU Liping, ZHAI Xuedong, et al. Treatment of Light-Polluted Raw Water by Biological Activated Carbon Circulating Fluidized Bed [J]. Journal of Jinan University: Science & Technology, 2011, 25(4): 331-335.
- [101] RAM N M, CHRISTMAN R F, CANTOR K P. Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies [M], Washington: Lewis Publishers, USA, 1990: 229.
- [102] 赵文元, 王亦军. 功能高分子材料化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 235-244.
ZHAO Wenyuan, WANG Yijun. Functional Polymer Materials Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 235-244.
- [103] DONALD G H. Activated carbon used for large scale water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 1967, 1(4): 287-291.
- [104] TAMAI H, KAKII T, HIROTA Y, et al. Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giant molecules [J]. Chemical Material, 1996, 8(2): 454-462.
- [105] SCHREIBER B, SCHMALZ V, BRINKMANN T, et al. The Effect of Water Temperature on the Adsorption Equilibrium of Dissolved Organic Matter and Atrazine on Granular Activated Carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(18): 6448-6453.
- [106] SUMMERS R S, ROBERTS P V. Activated carbon adsorption of humic substances: II. size exclusion and electrostatic interactions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1988, 122(2): 382-397.
- [107] KILDUFF J E, KARANFIL T, WEBER W J, et al. Competitive Interactions among Components of Humic Acids in Granular Activated Carbon Adsorption Systems: Effects of Solution Chemistry[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(4): 1344-1351.
- [108] KARANFIL T, KILDUFF J E, SCHLAUTMAN M A, et al. Adsorption of Organic Macromolecules by Granular Activated Carbon. 1. Influence of Molecular Properties Under Anoxic Solution Conditions[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(7): 2187-2194.
- [109] EUNSUNG K S, G HULING. Effects of Temperature and Acidic Pre-Treatment on Fenton-Driven Oxidation of MTBE-Spent Granular Activated Carbon[J]. Environmental Science & Technology, 2009,

- 43(5): 1493-1499.
- [110] MOTONOBU. G, N, HAYASHI, SHIGEOGOTO. Adsorption and desorption of phenol on anion-exchange resin and activated carbon[J]. Environmental Science & Technology, 1986, 20 (5): 463-467.
- [111] RODRIGUEZ J, CASTRILLON L, MARANON E. Removal of non-biodegradable organic mater from landfill leachates by adsorption[J]. Water Research, 2004, 38: 3297-3303.
- [112] KNULST J C, BOERSCHKE R C, LOEMO S. Differences in organic surface microlayers from an artificially acidified and control lake, elucidated by XAD-8/XAD-4 tandem separation and solid state ¹³C NMR spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(1): 8-12.
- [113] 费正皓, 张利民, 陈金龙, 等. ZH-02 树脂对水中腐殖酸的吸附去除研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(11): 53-56. FEI Zhenghao, ZHANG Limin, CHEN Jinlong, et al. Study on Adsorption of humic acid onto ZH-02 resin[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 5(11): 53-56.
- [114] 费正皓, 吴林, 钱洪明, 等. 水溶液中腐殖酸和苯酚在 ZH-02 树脂上的双组分吸附[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(5): 60-64. FEI Zhenghao, WU Lin, QIAN Hongming. et al. Adsorption of humic acid and phenol from water in double component system onto ZH-02 resin[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(5): 60-64.
- [115] 费正皓, 邢蓉, 刘福强, 等. 吸附树脂对微污染水中有机污染物的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(1): 24-32. FEI Zhenghao, XING Rong, LIU Fuqiang, et al. Study on Adsorption of organic pollutants in micropolluted water with Adsorption Resins[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2010, 26(1): 24-32.
- [116] DAVANKOV V A, TSYURUPA M P. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene-the first representative of a new class of polymer networks [J]. Reactive Polymers, 1990, 13(2): 27-42.
- [117] TSYURUPA M P, MASLOVA L A, ANDREEVA A I, et al. Sorption of organic compounds from aqueous media by hypercrosslinked polystyrene sorbents‘Styrosorb[J]. Reactive Polymers, 1995, 25(1): 69-78.
- [118] MASQUÉ N, GALIÀ M, MARCÉ R M, et al. Chemically modified polymeric resin used as sorbent in a solid-phase extraction process to determine phenolic compounds in water [J]. Journal of Chromatography A 1997, 771(2): 55-61.
- [119] MASQUÉ N, GALIÀ M, MARCÉ R M, et al. New chemically modified polymeric resin for solid-phase extraction of pesticides and phenolic compounds from water [J]. Journal of Chromatography, 1998, 803(2): 147-155.
- [120] 王津南, 李爱民, 许丽, 等. 复合功能树脂对水体中天然有机酸的吸附[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(5): 1046-1051. WANG Jinnan, LI Aimin, XU Li, et al. Adsorption of Natural Organic Acids Using Bi-function Resin[J]. Chemical Research In Chinese Universities, 2009, 30(5): 1046-1051.
- [121] BOYER T H, SINGER P C. Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors[J]. Water Research, 2005, 39(7): 1265-1276.
- [122] RONG ZHANG, SARAVANAMUTHU VIGNESWARAN, HUU HAO NGO, et al. Magnetic ion exchange (MIEX[®]) resin as a pre-treatment to a submerged membrane system in the treatment of biologically treated wastewater[J]. Desalination, 2006, 192(3): 296-302.
- [123] KOWALSKA I. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange[J]. Desalination, 2008, 221(3): 351-357.
- [124] Neale P A., Schäfer A I. Magnetic ion exchange: Is there potential for international development?[J]. Desalination, 2009, 248(3): 160-168.
- [125] WARTON B, HEITZ A, ZAPPILA L R, et al. Magnetic ion exchange drinking water treatment in a large-scale facility[J]. Journal American Water Works Association, 2007, 99(1): 89-101.
- [126] ALLPIKE B P, HEITZ A, JOLL C A., et al. Size exclusion chromatography to characterise DOC removal in drinking water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 2334-2342.
- [127] ORICA WATERCAR. Case study: magnetic ion exchange resin exceeds EPA disinfection byproduct(DBP)standards[J]. Filtration & Separation, 2004, 41(4): 28-30.

Research advances of humic acid in aquatic environments

WANG Yajun¹, MA Jun²

1. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

Abstract: Humic acids substance widely exist in nature as a kind of resource. They have important influence on environmental ecological balance and can be potentially developed vigorously for multipurpose utilization. Humic acids substance have many kinds of active functional groups, showing acidic property、hydrophilicity、interfacial activity、cation exchange capacity、complexation、adsorption and dispersibility. Concepts and theories of humic acid have emerged a major breakthrough, the researchers formerly studied the traditional focus of humic acid or only studied the flow of substances and the transformation of energy, while are focusing the environment processes and mechanism of humic acid with soil、water and biological interfaces and microinterfaces. Using water environment as examples, this article briefly summarizes the study results of sources、chemical structure、determination, its effects on environmental pollutants, and expounds the possible fight research directions and contents referring to water environment pollution. This article also makes a prospect about modern humic acid.

Key words: natural organic matter; humic acid; environmental processes; application prospect